

①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑪ **DE 4007980 A1**

⑳ Aktenzeichen: P 40 07 980.5
㉑ Anmeldetag: 13. 3. 90
㉒ Offenlegungstag: 20. 9. 90

㉓ Int. Cl. 5:
C11D 7/50
C 23 G 5/02
// (C11D 7/50,7:32,
7:26,7:06)

DE 4007980 A1

㉔ Unionspriorität: ㉕ ㉖ ㉗
13.03.89 US 322523 30.11.89 US 444114

㉘ Anmelder:
Safety-Kleen Corp., Elgin, Ill., US

㉙ Vertreter:
Weickmann, H., Dipl.-Ing.; Fincke, K., Dipl.-Phys.
Dr.; Weickmann, F., Dipl.-Ing.; Huber, B.,
Dipl.-Chem.; Liska, H., Dipl.-Ing. Dr.-Ing.; Prechtel,
J., Dipl.-Phys. Dr.rer.nat., Pat.-Anwälte, 8000
München

㉚ Erfinder:
Dingess, John A., Hanover Park., Ill., US; Osmanski,
Frank A., Hanover Park, Ill., US

㉛ **Reinigungs-Zusammensetzungen und Verfahren**

Die vorliegende Erfindung stellt neue Reinigungs-Zusammensetzungen bereit, die aus bestimmten Glykolethern (oder aus diesen Ethern erhaltenen Estern), aliphatischen Fettsäuren wie z. B. Ölsäure, Aminen und Alkoholaminen, einem geringen Anteil eines sehr milden alkalischen Reagenz wie z. B. Ammoniumhydroxid und Wasser hergestellt sind. Die Zusammensetzungen können weiterhin aromatische oder aliphatische Lösungsmittel enthalten. Die Erfindung betrifft weiterhin Verfahren zur Entfernung verkrusteter Reste von metallischen Oberflächen unter Verwendung der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen.

DE 4007980 A1

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft Reinigungs-Zusammensetzungen mit geringer Toxizität, welche nur eine geringe Korrosivität gegenüber eisenhaltigen und nicht eisenhaltigen Metallen und Legierungen zeigen.

Die vorliegende Erfindung stellt neue Reinigungs-Zusammensetzungen bereit, die aus bestimmten Glykolethern (oder aus diesen Ethern erhaltenen Estern), aliphatischen Fettsäuren wie z. B. Ölsäure, Aminen und Alkoholaminen, einem geringen Anteil eines sehr milden alkalischen Reagenz wie z. B. Ammoniumhydroxid und Wasser hergestellt sind. Die Zusammensetzungen können weiterhin aromatische oder aliphatische Lösungsmittel enthalten. Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen sind sehr wirksam beim Entfernen von Öl und Fett von Kraftfahrzeugteilen, und bewirken dennoch stark verringerte Kurzzeit- und Langzeit-Expositionsrisiken für die Anwender solcher Zusammensetzungen.

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen beinhalten ein Lösungsmittel auf der Grundlage von Propylenglykol, vorzugsweise einen aliphatischen Ether von Propylenglykol oder ein Acetat. Bevorzugt sind Propylenglykol-tert.-butylether, Propylenglykol-tert.-butylacetat, ein Propylenglykolmethylether oder ein Propylenglykolmethyletheracetat.

Ebenfalls ist ein Lösungsmittel für Lack- und Kohlenstoff-Rückstände, wie z. B. ein Alkylpyrrolidon enthalten. In diesem Sinne wurde festgestellt, daß N-Methyl-2-pyrrolidon gut zur Entfernung von Lack- und Kohlenstoff-Rückständen von verschmutzten Maschinenteilen wie z. B. Automobilkolben aus Aluminium, geeignet ist. Es soll weiter festgehalten werden, daß N-Methyl-2-pyrrolidon in Verbindung mit einem Lösungsmittel auf der Grundlage von Propylenglykol, wie etwa den hier beschriebenen, eine erhöhte Fähigkeit zur Reinigung oder zur Auflösung von Rückständen zeigt, welche für die in der vorliegenden Erfindung offenbarten Zusammensetzungen genützt wird. Die obengenannten Lösungsmittel auf der Grundlage von Propylenglykol sind im allgemeinen aufgrund ihrer fettlösenden Eigenschaften geeignet. Jedoch findet man offenbar einen synergistischen Effekt, wenn man mit N-Methyl-2-pyrrolidon eines oder mehrere der obengenannten Lösungsmittel auf der Grundlage von Propylenglykol zur Entfernung von Fett und Lacken kombiniert.

Ein Ethanolamin wie z. B. Monoethanolamin in einem Anteil von weniger als 10 Vol.-% hat sich als wirksam bei der Entfernung von Lack- und Kohlenstoff-Rückständen gezeigt. Ammoniumhydroxid ist ein mildes alkalisches Reagenz, das bei der Entfernung von Kohlenstoff in wäßrigen Systemen wirksam ist.

Es können auch aliphatische Fettsäuren vorhanden sein. Dabei sind Fettsäuren mit einer Länge der Kohlenstoff-Kette von ungefähr C₁₄ bis C₁₈ bevorzugt, insbesondere Fettsäuremischungen, welche 60% oder mehr Ölsäure enthalten. "Aliphatische Fettsäuremischung" umfaßt Fettsäuremischungen mit über 60 Vol.-% Ölsäure. Eine solche kommerziell erhältliche Säuremischung ist INDUSTRENE 105.

Lösungsmittel auf der Grundlage von Propylenglykol, die zur Durchführung der Erfindung geeignet sind, beinhalten verschiedene Homologe von Propylenglykol-Lösungsmitteln, z. B. aliphatische Ether von Dipropylenglykol, aliphatische Ether von Tripropylenglykol und die Acetate davon.

Die Erfindung kann durch eine große Zahl von Ausführungsformen verkörpert werden, einschließlich der folgenden Beispiele.

Beispiel 1

Zusammensetzung	Volumenprozent
Propylenglykol-monomethyletheracetat	64
N-Methyl-2-pyrrolidon (NMP)	24
Monoethanolamin (MEA)	5
Wasser	5
Ammoniumhydroxid	2

Verschmierte, verrußte Aluminium-Automobil-Kolben wurden in die Lösung eingetaucht und leicht geschwenkt. Nach 15minütigem Einweichen wurden die Kolben aus der Lösung entnommen und mit Wasser gespült. Der sich aufgelockerte Schmutz wurde abgeschrubbt und die Teile wurden erneut eingeweicht. Die Formulierung entfettete und entfernte die Rußablagerungen von den Maschinenteilen ebenso gut oder besser als ein üblicher bekannter Vergaserreiniger.

Beispiel 2

Komponente	Volumenprozent
Propylenglykol-t-butylether (PTB)	44,3
Cumol (Isopropylbenzol)	18,7
Dipropylenglykol-methylether (DPM)	6,4
N-Methyl-2-pyrrolidon (NMP)	16,5
Monoethanolamin (MEA)	4,7
Wasser	9,4

Diese Zusammensetzung zeigte eine Reinigungswirkung, die gleich oder besser war als die eines typischen

bekannten Vergaserreinigers. Der Test wurde wie in Beispiel 1 durchgeführt.

Beispiel 3

Komponente	Volumenprozent	5
Propylenglykol-t-butylether (PTB)	43,1	
Aromatic 150	18,2	
Dipropylenglykol-methylether (DPM)	9,1	
N-Methyl-2-pyrrolidon (NMP)	16,0	10
Monoethanolamin (MEA)	4,5	
Wasser	9,1	

Der gleiche Test zur Reinigung von Teilen gab ähnliche erfolgreiche Resultate.
Weitere Formulierungen wurden wie folgt hergestellt:

Beispiel 4

Komponente	Volumenprozent	20
PTB	46	
Aromatic 150	23	
DPM	4	
NMP	15	25
MEA	4	
Wasser	8	

Beispiel 5

Komponente	Volumenprozent	30
PTB	45	
Aromatic 150	15	35
DPM	13	
NMP	14	
MEA	5	
Wasser	8	40

Beispiel 6

Komponente	Volumenprozent	45
PTB	40	
Isopar	12	
DPM	16	
NMP	16	
MEA	8	50
Wasser	8	

Beispiel 7

Komponente	Volumenprozent	55
PTB	32	
Cumol	18	
DPM	4	60
Propylenglykol-methylether-acetat	16	
NMP	16	
MEA	5	
Wasser	9	65

Beispiel 8

	Komponente	Volumenprozent
5	PTB	27
	Isopar	18
	DPM	20
	NMP	20
	MEA	5
10	Wasser	10

Beispiel 9

	Komponente	Volumenprozent
15	Aromatic 200	52,5
	DPM	10,0
	NMP	16,0
20	MEA	4,8
	Wasser	9,0
	Industrene 105	8,0

Beispiel 10

	Komponente	Volumenprozent
25	Cumol	30
30	DPM	6
	NMP	30
	MEA	10
	Wasser	9
35	aliphatische Säuren	15

Beispiel 11

	Komponente	Volumenprozent
40	Aromatic 150	30
	Aromatic 100	30
	DPM	8
	NMP	20
45	MEA	3
	Wasser	4
	aliphatische Säure	5

Beispiel 12

	Komponente	Volumenprozent
50	Aromatic 150	35
55	Aromatic 200	10
	DPM	20
	NMP	10
	MEA	6
	Wasser	9
60	aliphatische Säure	10

Ähnliche Tests mit ähnlichen Teilen zeigten, daß alle der obengenannten Zusammensetzungen wirksam, d. h. gleich oder besser als bekannte Reinigungsmittel reinigten. Die obengenannten Beispiele zeigen, daß Bestandteile, wenn sie zusammen vorliegen, über einen weiten Anteilsbereich wirksam sind. Vorzugsweise werden 5 bis ungefähr 80 Vol.-% eines aliphatischen Propylenglykolethers und/oder eines Esters, in Verbindung mit ungefähr 5 bis 35 Vol.-% eines cyclischen Amins oder eines Alkylpyrrolidons (wie z. B. N-Methyl-2-pyrrolidon) und ungefähr 1% bis 12% eines Alkanolamins wie z. B. Ethanolamin, bevorzugt. Ungefähr 2 bis ungefähr 20 Vol.-%

einer aliphatischen Fettsäuremischung sind geeignet.

Obwohl die vorliegende Erfindung nicht auf eine spezielle Theorie oder eine Betriebsweise beschränkt werden soll, nimmt man an, daß die verschiedenen Komponenten sowohl gewisse Primärfunktionen als auch gewisse Sekundärfunktionen bei der Verwendung der Zusammensetzung erfüllen. Man nimmt an, daß die erfindungsgemäßen Lösungsmittel auf der Grundlage von Propylenglykol eine stark verringerte Toxizität gegenüber den homologen Ethylenglykol-Verbindungen besitzen, da sie im Menschen auf unterschiedliche Art metabolisiert werden.

Die Wasserlöslichkeit einiger der verschiedenen Hauptbestandteile, die in den von der vorliegenden Erfindung umfaßten Formulierungen enthalten sind, ist leicht unterschiedlich, aber viele dieser Bestandteile sind im wesentlichen gut wasserlöslich oder in Wasser dispergierbar. Natürlich ist die aliphatische Fettsäuremischung in Wasser nicht löslich und findet insbesondere Anwendung bei solchen Formulierungen, bei denen organische oder aromatische Löslichkeit erforderlich ist, wie im weiteren diskutiert wird. Hinsichtlich der hier verwendeten Propylenglykol-Lösungsmittel kann die Hydroxylgruppe im aliphatischen Propylenglykolether mit Essigsäure verestert werden, um das Methyletheracetat-Derivat wie z. B. Propylenglykol-methylether-acetat, zu erzeugen.

Bei Anwendungen, wo eine erhöhte organische oder aromatische Löslichkeit erforderlich oder gewünscht ist, kann ein Propylenglykol-tert.-butylether anstelle eines Propylenglykol-methylethers verwendet werden. Diese t-Butyl-Zusammensetzung ist ähnlich einem Propylenglykolmethylether, abgesehen davon, daß die t-Butyl-Zusammensetzung wesentlich mehr öllöslich ist. Verwendet man die beiden Ether zusammen, besitzt demzufolge diese Kombination von Propylenglykol-Lösungsmitteln eine Löslichkeit sowohl für aromatische als auch nicht-aromatische Verbindungen, indem eine Verknüpfungswirkung erzeugt wird, wobei Öl, Wasser und die anderen Materialien in den verschiedenen Formulierungen zusammenwirken und in einer einzigen Phase über einen relativ weiten Konzentrationsbereich verbleiben. Zusätzlich zu der auf diese Weise erzeugten Verknüpfungswirkung wird die Regenerierung oder Wiedergewinnung der Bestandteile durch Verwendung dieser Kombination von Bestandteilen erleichtert.

Weiterhin kann der Propylenglykol-methylether mit der aliphatischen Säuremischung auch in einem hochsiedenden aromatischen Lösungsmittel ohne t-Butylether kombiniert werden. Auch eine solche Formulierung ist innerhalb des Umfangs der Erfindung enthalten, und zwar bei ähnlichen Anwendungsbereichen, bei denen der t-Butylether verwendet werden könnte, z. B. wo eine organische Löslichkeit erforderlich ist. Bei einer derartigen Anwendung bildet die aliphatische Säuremischung mit einem Überschuß an Alkanolamin eine Seife in einem Einphasen-Reinigungssystem.

Monoethanolamin ist ein relativ nichttoxischer Ersatzstoff für das wirksame, aber hochtoxische Methylenchlorid, das bei anderen Zusammensetzungen zur Rußentfernung verwendet wird.

Abhängig von der Art des Öls oder Fetts, das gelöst oder emulgiert werden soll, kann es erwünscht sein, einen relativ hohen Anteil an aromatischen Lösungsmitteln oder aliphatischen Lösungsmitteln oder einem Gemisch davon zu verwenden. In diesem Zusammenhang kann man die relativen Anteile des Propylenglykol-t-butylether-Lösungsmittels und des Propylenglykol-methylester-Lösungsmittels ändern, um die gewünschte Löslichkeits-Kombination zu erreichen. Zum Beispiel bewirkt die t-Butylether-Spezies einen höheren Löslichkeitsgrad in aromatischen Lösungsmitteln für die verschiedenen anderen Komponenten, während sie ebenfalls für eine erhöhte Öllöslichkeit innerhalb der Formulierungen sorgt. Eine erhöhte Öllöslichkeit kann ebenfalls mit Hilfe der aliphatischen Säuremischung und einem hochsiedenden kommerziell erhältlichen aromatischen Lösungsmittel wie z. B. Aromatic 150, Aromatic 100, Aromatic 200, Cumol, Han-Öl oder Kombinationen davon erreicht werden. Diese kommerziellen Lösungsmittel können ebenfalls die Öllöslichkeit von Formulierungen erhöhen, die ohne aliphatische Säuren hergestellt werden. Geeignete aliphatische Lösungsmittel beinhalten verschiedene Gemische von aliphatischen Substanzen mit einem Siedepunkt im mittleren Bereich. Geeignete, kommerziell erhältliche Lösungsmittel beinhalten Isoparaffin-Lösungsmittel wie z. B. ISOPAR.

Der Alkyl-pyrrolidon-Bestandteil, vorzugsweise N-Methyl-2-pyrrolidon, ist ein kompatibler wirksamer Entferner von Lacken. Das Pyrrolidon verbessert die Lackentfernung oder Reinigungsfähigkeit, wenn es zusammen mit aliphatischen Propylenglykolethern oder Acetaten verwendet wird.

Der Alkanolamin-Bestandteil der vorliegenden Erfindung ist vorzugsweise ein Ethanolamin und besonders bevorzugt ein Monoethanolamin. Monoethanolamin ist ein hervorragend wirksames Lösungsmittel für Lacke und verbackene Kohlenstoffreste von der Art, die typisch bei verschiedenen inneren Teilen von Verbrennungsmaschinen nach ausgiebiger und kontinuierlicher Verwendung unter normalen ebenso wie unter extremen Betriebsbedingungen ist.

In geeignetem Anteil bildet Monoethanolamin eine wirksame Seife mit einer oder mehreren aliphatischen Säuren in einem Einphasen-Reinigungssystem in Formulierungen, welche eine verbesserte organische aromatische Löslichkeit besitzen.

Die vorliegende Erfindung erfordert keine chlorierten Lösungsmittel und vermeidet damit ihre schädliche Freisetzung in die Umwelt. Die erfindungsgemäßen Formulierungen sind bei normaler Verwendung im wesentlichen untoxisch.

Die hier offenbarten und beschriebenen Verbindungen der vorliegenden Erfindung sind im allgemeinen weniger flüchtig und eine geringere Gesundheitsgefahr als die verschiedenen bereits bekannten Reinigungs-Zusammensetzungen, die Methylenchlorid und/oder heiße wäßrige Alkaligemische enthalten.

Während verschiedene bevorzugte Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung hier diskutiert und beschrieben wurden, ist dem Fachmann klar, daß auch weitere Modifikationen und Veränderungen dadurch umfaßt sind und gemäß der Prinzipien der vorliegenden Erfindung gemacht werden können, ohne den Wortlaut und Umfang davon zu verlassen, wie er in den folgenden Ansprüchen definiert ist.

Patentansprüche

1. Zusammensetzung zur Entfernung verkrusteter Reste von metallischen Oberflächen, beinhaltend, in Kombination, Lösungsmittel zum Auflösen verschiedener organischer Rückstände, wobei die Lösungsmittel umfassen: von ungefähr 5 bis ungefähr 80 Vol.-% eines Lösungsmittels auf der Grundlage von Propylenglykol, wobei das Lösungsmittel auf der Grundlage von Glykol aus der Gruppe ausgewählt wird, die aus den aliphatischen Ethern eines Propylenglykols und Estern der aliphatischen Ether eines Propylenglykols besteht, von ungefähr 5 bis ungefähr 30 Vol.-% eines Alkylpyrrolidons, von ungefähr 1 bis ungefähr 10 Vol.-% eines Alkanolamins und Wasser.
2. Zusammensetzung nach Anspruch 1, weiterhin umfassend ungefähr 2 bis ungefähr 20 Vol.-% einer aliphatischen Fettsäuremischung.
3. Zusammensetzung nach Anspruch 1, worin das Lösungsmittel auf der Grundlage von Propylenglykol Dipropylenglykol-methylether mit einer Konzentration von zwischen ungefähr 5 und ungefähr 20 Vol.-% ist, das Alkylpyrrolidon N-Methyl-pyrrolidon mit einer Konzentration zwischen ungefähr 10 und ungefähr 30 Vol.-% ist und das Alkanolamin Monoethanolamin mit einer Konzentration zwischen ungefähr 1 und ungefähr 10 Vol.-% ist.
4. Zusammensetzung nach Anspruch 1, worin die aliphatischen Ether eines Propylenglykols aus der Gruppe ausgewählt sind, die im wesentlichen aus Propylenglykol-tert.-butylether, Dipropylenglykol-tert.-butylether, Tripropylenglykol-tert.-butylether, Propylenglykol-methylether, Dipropylenglykol-methylether, Tripropylenglykol-methylether und Kombinationen davon besteht.
5. Zusammensetzung nach Anspruch 1, worin die Ester der aliphatischen Ether eines Propylenglykols aus einer Gruppe ausgewählt werden, die im wesentlichen aus Propylenglykol-tert.-butylether-acetat, Dipropylenglykol-tert.-butylether-acetat, Tripropylenglykol-tert.-butylether-acetat, Propylenglykolmethylether-acetat, Dipropylenglykol-methyletheracetat, Tripropylenglykol-methylether-acetat und Kombinationen davon besteht.
6. Zusammensetzung nach Anspruch 1, weiterhin umfassend ein aliphatisches Lösungsmittel.
7. Zusammensetzung nach Anspruch 1, weiterhin umfassend von ungefähr 0,5% bis ungefähr 5% Ammoniumhydroxid.
8. Zusammensetzung nach Anspruch 2, worin die aliphatische Fettsäuremischung mindestens ungefähr 60 Vol.-% Ölsäure enthält.
9. Zusammensetzung nach Anspruch 8, worin die aliphatische Fettsäuremischung weiterhin aliphatische Säuren mit einer Kohlenstoff-Kettenlänge von C_{14} bis C_{18} enthält.
10. Zusammensetzung nach Anspruch 1, worin die Zusammensetzung weiterhin ein aromatisches Lösungsmittel enthält.
11. Verfahren zur Entfernung verkrusteter Reste von metallischen Oberflächen, unter Verwendung, in Kombination, von Lösungsmitteln zum Auflösen verschiedener organischer Rückstände, wobei das Verfahren umfaßt: Formulieren einer Reinigungs-Zusammensetzung, die von ungefähr 5 bis ungefähr 80 Vol.-% eines Lösungsmittels auf der Basis von Propylenglykol, wobei das Lösungsmittel auf Basis von Propylenglykol aus der Gruppe ausgewählt wird, die aus den aliphatischen Ethern eines Propylenglykols und Estern der aliphatischen Ether eines Propylenglykols besteht, von ungefähr 5 bis ungefähr 30 Vol.-% eines Alkylpyrrolidons, von ungefähr 1 bis ungefähr 10 Vol.-% eines Alkanolamins und Wasser enthält; Eintauchen einer mit Resten verkrusteten metallischen Oberfläche in die Reinigungs-Zusammensetzung für eine vorbestimmte Zeitdauer; Entfernen der metallischen Oberfläche von der Reinigungs-Zusammensetzung nach der vorbestimmten Zeitdauer, und Spülen der metallischen Oberfläche nach dem Entfernungsschritt.
12. Verfahren nach Anspruch 11, worin der Formulierungsschritt weiterhin das Formulieren einer Zusammensetzung umfaßt, wobei sie von ungefähr 2 bis ungefähr 12 Vol.-% einer aliphatischen Säuremischung enthält.
13. Verfahren nach Anspruch 11, worin der Formulierungsschritt das Formulieren einer Reinigungs-Zusammensetzung beinhaltet, wobei sie aliphatische Ether eines Propylenglykols enthält, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend im wesentlichen aus Propylenglykol-tert.-butylether, Dipropylenglykol-tert.-butylether, Tripropylenglykol-tert.-butylether, Propylenglykol-methylether, Dipropylenglykol-methylether, Tripropylenglykol-methylether und Kombinationen davon.
14. Verfahren nach Anspruch 11, worin der Formulierungsschritt das Formulieren einer Reinigungs-Zusammensetzung beinhaltet, wobei sie Ester von aliphatischen Ethern eines Propylenglykols enthält, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend im wesentlichen aus Propylenglykol-tert.-butylether-acetat, Dipropylenglykol-tert.-butylether-acetat, Tripropylenglykol-tert.-butylether-acetat, Propylenglykol-methylether-acetat, Dipropylenglykol-methylether-acetat, Tripropylenglykol-methylether-acetat und Kombinationen davon.
15. Verfahren nach Anspruch 12, worin der Formulierungsschritt das Formulieren einer Reinigungs-Zusammensetzung mit der aliphatischen Fettsäuremischung enthält, worin die Mischung mindestens ungefähr 60 Vol.-% Ölsäure enthält.
16. Verfahren nach Anspruch 11, worin die vorbestimmte Zeitdauer ungefähr 15 Minuten ist.
17. Verfahren nach Anspruch 11, weiterhin umfassend ein Bewegen der Reinigungs-Zusammensetzung, sobald die metallische Oberfläche darin eingetaucht wird.